

Ю.М.Полежаев, А.Н.Тананаева

## АНАЛИТИК-НОВАТОР Н.А.ТАНАНАЕВ



*Профессор Н.А.Тананаев был выдающимся ученым теоретиком и практиком в области аналитической химии. Он создал школу замечательных ученых академиков, членов-корреспондентов, профессоров, которые продолжают и развивают его идеи.*

Академик И.П.Алимарин

### БИОГРАФИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Николай Александрович Тананаев (НАТ) родился в селе Серповом Моршанского уезда Тамбовской губернии 6 мая 1878 года. Образование получил в начальной сельской школе, Тамбовском духовном училище (1891-1894 г.) и Тамбовской духовной семинарии (1894-1900 г.). Отец хотел, чтобы сын был священником, однако его тянуло к естественным наукам. И вот, в 1900 году, успешно закончив духовную семинарию, Николай Александрович без родительского благословения поступает в Юрьевский (Дерптский, Тартуский) университет на химическое отделение физико-математического факультета. Поскольку отец лишил его помощи за непослушание, пришлось зарабатывать на учебу деньги репетиторством. Но денег ему все равно не хватало, поэтому НАТ в 1902 году подал в ректорат университета прошение о предоставлении отпуска на заработки. Ему «предоставили отпуск» под надзор полиции за участие в студенческом движении, и с 1903 по 1905 годы у него был перерыв в учебе. В 1905 году НАТ был амнистирован, вернулся в университет и закончил учебу в 1908 году. В дипломе у НАТ была только одна оценка «4,5», остальные - «5».

В том же году его утвердили в ученой степени кандидата химии за научную работу «Условия получения путем электролиза наиболее способного к химическим реакциям серебра». Эту работу он выполнил под руководством известного химика Л.В.Писаржевского. Его учителем был также крупный химик Г.Тамман.

Старший брат Николая Александровича - Владимир Александрович умер от тифа в возрасте 47 лет, оставив шестерых детей. НАТ взял на себя обязанности по воспитанию племянников и, став химиком, направлял их в эту же область деятельности. Не у всех из них сложилась химическая судьба. Наибольшего успеха достиг Иван Владимирович, ставший химиком, академиком АН СССР (он был первым членом-корреспондентом по аналитической химии).

Другой племянник НАТ - Николай Владимирович во время войны (1941-1945 г.) работал начальником ЦЗЛ на Нижнетагильском металлургическом комбинате.

С 1908 года НАТ работал в Киевском политехническом институте сначала в качестве лаборанта, затем ассистента, преподавателя количественного анализа и, наконец, заведующего кафедрой аналитической химии. С 1938 по 1959 годы НАТ заведовал кафедрой аналитической химии Уральского политехнического института в г. Свердловске.

Н.А.Тананаев заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1959), Лауреат государственной премии (1949), профессор, доктор химических наук. Награжден орденами Ленина (1951), «Знак почета» (1945), медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной Войне 1941-1945 годов» (1946).

## САМООБРАЗОВАНИЕ

НАТ отчетливо сознавал, что полученное университетское образование лишь начальная стадия жизненного образовательного процесса. Поэтому он обладал неумной жадой к приобретению новых знаний и много читал, отдавая этому занятию определенное время каждый день. Его интересовали книги не только по узкой специальности, но и по смежным дисциплинам. Новые знания не только расширяли и углубляли имеющиеся у него представления по тому или иному вопросу, но и позволяли делать обобщающие выводы, творчески развивать научные знания, создавать новое.

У НАТ была большая библиотека, которая раскрывает круг его интересов. В библиотеке были книги по различным разделам химии, многие из них имели дарственные надписи авторов. Обычно по каждой теме было 10-30 книг, редко 2-3 книги. Больше всего было книг по аналитической химии. Из смежных дисциплин можно отметить книги по физической и коллоидной химии, органической, неорганической и общей химии, электрохимии, а также книги по отдельным химическим и производственным направлениям. Было в его библиотеке многотомное издание «Физика» Л.Д.Ландау, брошюры по радиоактивности, книги по минералогии, петрографии, природоведению, астрономии, ботанике, философии, в том числе собрания сочинений классиков марксизма-ленинизма. В библиотеке было несколько энциклопедических изданий, словарей греческого, латинского, итальянского, немецкого, английского, французского, украинского, русского языков. Имелись книги на иностранных языках, преимущественно на немецком.

Кстати, НАТ легко давались иностранные языки. Греческий и латинский языки он освоил еще в духовной семинарии. Во время учебы в университете изучил немецкий, самостоятельно - английский и французский языки, начал изучать итальянский. НАТ хорошо знал украинский язык и в Киеве вел занятия на украинском языке со студентами, не знавшими русского языка. Лекции же он обычно читал на русском языке. Свои книги на украинский язык НАТ переводил сам. Сохранились его переводы на английский и украинский языки стихотворений И.С.Тургенева.

При чтении книг НАТ выписывал понравившиеся ему выражения, афоризмы в специальную тетрадь, которая сохранилась. По этой тетради можно судить о прочитанной им литературе и понравившихся ему мыслях. Благодаря такой работе НАТ знал на память много пословиц, поговорок, высказываний различных видных деятелей и ученых, древних мыслителей и широко пользовался ими в разговоре и при написании научных трудов.

У НАТ была неважная дикция. Он это признавал и работал над ее улучшением. С этой целью он учил стихотворения и громко декламировал их. Это способствовало тому, что студенты любили его лекции, которые неизменно отличались не только глубиной мыслей, но и привлекательной формой

изложения.

Надо также отметить, что НАТ любил искусство. Он любил музицировать на пианино, исполняя по нотам музыкальные пьесы средней трудности и народные песни. НАТ регулярно посещал театр и проявлял к искусству не только досужий интерес. В его библиотеке на видном месте стояли многочисленные книги по литературе и искусству отечественных и зарубежных авторов.

В жизни НАТ особое место занимал спорт. НАТ был весьма болезненным юношей, но решил противостоять своим недугам. На основании самостоятельного изучения медицинской литературы, он сам составил себе систему тренировок, в результате которых избавился от порока сердца и бегал кроссы вплоть до 80-летнего возраста. НАТ был обладателем всех оборонных значков, был даже инструктором по приему нормативов ПВХО. Была у него и своя система массажа и водных процедур. Умер НАТ в возрасте 81 года; он до конца сохранял ясное мышление и бодрость духа.

## ВКЛАД Н.А.ТАНАНАЕВА В РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

До работ НАТ не существовало единой теории аналитической химии. Были отдельные теоретические положения, используемые в каком-либо методе. Так довольно хорошо были разработаны теоретические основы качественного сероводородного анализа. Когда из учебных планов убрали качественный анализ, то вместе с ним «ушла» и вся теория аналитической химии.

Многие теоретические положения, используемые тогда в аналитической химии, были взяты из смежных дисциплин, главным образом из неорганической и физической химии. НАТ также использует эти положения, но он не просто их дублирует, а трактует применительно к особенностям аналитической химии. Он считал, что эти особенности заключаются в определении составных частей анализируемых объектов производственного и природного происхождения, и что для успешного решения этой задачи необходимы тесная увязка теории аналитической химии с достижениями практики и четкое определение направления развития этой науки. По мнению НАТ теория аналитической химии должна быть сведена к решению трех вопросов: возможность, направление и глубина прохождения процессов, имеющих значение не только для теории аналитической химии, но и для химической технологии. Он писал: «Если эти вопросы предварительно не решены, если не выяснено путем расчетов, возможен ли интересующий нас процесс, а если возможен, то куда он направлен и, что весьма важно, как далеко (в процентах) он протекает, то все найденные аналитические характеристики (качественные и количественные) не имеют практического значения». Поскольку все изучаемые аналитической химией реакции в водных растворах следует рассматривать как равновесные, то решение этих вопросов возможно только исходя из закона действия масс.

Такой обобщенный взгляд позволяет усматривать связь между самыми отдаленными понятиями, к каковым относятся понятия об осадках, слабых электролитах, комплексных ионах и окислительно-восстановительных процессах. Таким образом, все разделы аналитической химии представляют собой развитие и конкретизацию одной стержневой идеи, пронизывающей весь курс. Это позволяет легко усвоить теорию аналитической химии и на базе приобретенных знаний не только быстро и качественно выполнять аналитические операции, но и создавать вновь качественные и количественные характеристики объектов, интересующих производство.

Вычисление констант равновесия и выполнение основанных на них расчетов возможно только при умении правильно составлять уравнения химических реакций, осознавать их смысл. Вот почему составление уравнений и анализ их должны представлять одну из важнейших задач теоретического курса и занимать видное место при изложении теоретических положений. НАТ сам выполнил множество расчетов и показал, что теория хорошо согласуется с практикой.

В научной литературе существует еще утверждение, что реакции направлены в сторону образования менее растворимого или слабо диссоциированного соединения. НАТ показал, что это положение справедливо лишь для однотипных осадков (имеющих одинаковое число ионов). Для разнотипных осадков (имеющих различное число ионов) реакции могут идти и в сторону образования более растворимого осадка, при этом константа равновесия реакции может достигать большой величины вплоть до  $n \cdot 10^8$ . Причем, на практике такие реакции протекают достаточно легко. Например, в реакции  $\text{BaCrO}_4 + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Ba}^{2+}$  растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в 6 раз больше, чем  $\text{BaCrO}_4$ , а реакция идет в сторону образования хромата серебра.

Работая над реакциями с участием твердых фаз (осадков) НАТ пришел к выводу, что они подчиняются определенной закономерности, которая была сформулирована им как «Правило рядов произведений растворимости». Согласно этому правилу каждый член ряда может быть переведен в любой из последующих действием соответствующей растворимой солью. Например, ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  при совместном присутствии обычно мешают обнаружению и определению друг друга. Разделить их довольно

сложно, однако с помощью гидроксида цинка разделение осуществляется легко: ионы  $\text{Ni}^{2+}$  остаются в растворе, а ионы  $\text{Cu}^{2+}$  осаждаются в виде гидроксида. Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  при этом переходят в раствор, но определению никеля не мешают. По отношению к гидроксиду цинка гидроксид меди является последующим членом ряда произведений растворимости гидроксидов. С помощью правила рядов можно удалить нежелательную примесь из раствора, не вводя в него иных ионов. Например, по правилу рядов серебряных солей можно отделить примесь иодид-ионов из раствора хлорида натрия: действием хлорида серебра иодид-ионы осаждаются, а хлорид-ионы переходят в раствор.

При работе над правилом рядов, составленном по табличным величинам ПР, выяснилось, что в некоторых случаях практика не подтвердила теорию. Поэтому кроме теоретических рядов, появи-

лись еще и «практические» ряды. Однако впоследствии были уточнены значения ПР осадков, нарушающих общую закономерность, и тогда практические ряды совпали с теоретическими, которые предсказал НАТ. Правило рядов широко использовалось НАТ при разработке дробных реакций. Следует подчеркнуть, что учение об осадках (реакциях с участием осадков) наиболее полно разработано именно у НАТ.

Большое внимание НАТ уделял также реакции среды, на которую влияют ионы водорода и гидроксила. Он особо выделял соли трехвалентных (тем более четырехвалентных) оснований и сильных кислот, а также сильных оснований и слабых кислот, назвав их соответственно неявными кислотами и неявными основаниями.

Типичной неявной кислотой является  $\text{FeCl}_3$ , водный раствор которого имеет pH около 2. Попытка нейтрализовать раствор будет безуспешной, так как выпадет гидроксид железа. Под действием раствора  $\text{FeCl}_3$  на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  выделяется углекислый газ, как и при действии сильной кислоты. В свою очередь, растворы карбоната натрия (неявное основание) часто используют для нейтрализации кислоты вместо раствора щелочи.

Как нам кажется, в этом вопросе НАТ интуитивно почувствовал недостаточность трактовки природы кислот и оснований в то время. Не случайно позднее появляются работы Бренстеда, Лоури, Льюиса, Усановича и др., отмечающие ограниченность теории Аррениуса и объясняющие свойства кислот и оснований с более общих позиций.

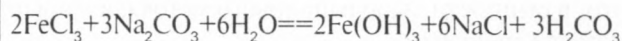
Придавая большое значение составлению уравнений химических реакций, НАТ предлагает простые правила определения стехиометрических коэффициентов. Так в реакциях нейтрализации и обменного взаимодействия суммарный заряд



Н.А.Тананаев: «Идеи приходят только с пробиркой в руках»



катиона или аниона (под которыми понимается произведение стехиометрического коэффициента на число катионов или анионов в молекуле и на заряд иона) у обоих реагентов должен быть одинаков, то есть  $K_1 i_1 z_1 = K_2 i_2 z_2$ , где  $K_1$  и  $K_2$  - стехиометрические коэффициенты;  $i_1$  и  $i_2$  - число катионов или анионов в молекуле;  $z_1$  и  $z_2$  - заряды (степени окисления) ионов у первого и второго реагента. Например, при расчете по катионам для реагентов  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  запишем:  $K_1 \cdot 1 \cdot 2 = K_2 \cdot 2 \cdot 1$ , равенство сохранится при  $K_1 = K_2$ , следовательно, стехиометрические коэффициенты в реакции между этими реагентами будут равны. В реакциях гидролиза появляется третий член уравнения - вода, стехиометрический коэффициент у которого будет равен произведению стехиометрических коэффициентов у первых двух членов. Например, для реакции  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  запишем  $K_1 \cdot 1 \cdot 3 = K_2 \cdot 2 \cdot 1$ . Очевидно, равенство сохранится при  $K_1 = 2$  и  $K_2 = 3$ , тогда  $K_3 = 2 \cdot 3 = 6$ . Теперь можно записать уравнение:



Согласитесь, что это правило полезно знать и в нашу электронную эпоху, особенно студентам, постигающим химические науки.

Более сложный вариант возникает при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, так как для этих реакций нужно еще установить среду. Один способ составления уравнений для реакций этого типа не всегда приводит к правильному результату, поэтому НАТ рекомендует в учебнике три способа выбора среды реакции. Все эти способы у него иллюстрируются многочисленными примерами.

Рассматривая теорию аналитической химии, следует отметить, что в те времена теорией этой науки считались теоретические основы химических методов анализа. Теперь же, в связи с возрастанием роли физико-химических и, особенно, физических методов анализа вопрос с теорией аналитической химии стал более туманным. Дискуссии по нему периодически возникают на аналитических форумах различного уровня и в научной печати.

В начале 20-го столетия аналитику составляли практически только два метода - объемный и весовой (теперь их называют титриметрическим и гравиметрическим). Начав преподавание количественного анализа в Киевском политехническом институте в 1908 году, НАТ сразу же ввел улучшения в его содержание и в последующем продолжал работу в этом направлении, совершенствуя научное содержание этих методов и методологию их изложения.

#### **ВКЛАД Н.А.ТАНАНАЕВА В РАЗВИТИЕ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА**

Уже в первом издании «Курса объемного анализа», вышедшего в 1913 году, НАТ заложил основы тех нововведений, которые будут развиты им и изложены в последующих изданиях. В этом издании НАТ осуществил изложение материала с позиций ионной теории, которая тогда только

появилась. Он существенно упростил расчеты, введя понятия «нормальный титр», «коэффициент нормальности».

В рецензии Б.Беркенгейма на эту книгу (Природа, 1914, №3, с.347-378) отмечается, что «Учебник этот в общем надо признать удачным. ...По количеству разбираемых примеров, по обстоятельности изложения руководство вполне удовлетворяет своему назначению. Вполне удовлетворительным должен быть признан учебник и с теоретической стороны: большое внимание уделено учению об индикаторах, обстоятельно изложена в связи с ними ионная теория.

...Основательно продуманное и добросовестно выполненное оно, по нашему мнению, является в настоящее время лучшим учебником объемного анализа на русском языке.»

В этом и последующих изданиях НАТ стремился усилить теоретическое обоснование методов титрования и показать их единство. Так он показал, что проводя промежуточные реакции и меняя способы титрования (прямое, обратное, по замещению), можно провести определение одного и того же вещества различными методами объемного анализа. Он также показал, что общей для всех определений объемным методом является закономерность изменения концентрации титруемых ионов или молекул, которая выражается в виде кривых титрования. Вид этих кривых не зависит от химической природы титруемых веществ, а только от их концентрации и лежащей в основе химизма взаимодействия константы (ионное произведение воды, произведение растворимости, окислительно-восстановительный потенциал). Эти положения он развил в «теории скачка титрования» и «пучке кривых титрования».

Описывая методики объемного анализа, НАТ приводит уравнения реакций титрования, часто рассчитывает константу равновесия ее и степень прохождения, обосновывая тем самым пригодность реакции для аналитических целей.

В курс объемного анализа НАТ впервые ввел раздел «Фторометрия», явившийся развитием работ И.В.Тананаева, которому еще в студенческие годы НАТ предложил в качестве исследовательской работы тему по аналитической химии фтора. В дальнейшем И.В.Тананаев продолжил работу по фторидам, и это стало его научным направлением (по нему было защищено около 20 кандидатских диссертаций и проведено несколько Всесоюзных научных конференций).

Тананаевский «Объемный анализ» выдержал 6 изданий (последнее вышло в 1939 году), переведен на украинский и грузинский языки. Эта книга была не только учебником, но и практическим руководством для работников заводских лабораторий.

#### **ВКЛАД Н.А.ТАНАНАЕВА В РАЗВИТИЕ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА**

Весовой метод - это старейший метод анализа, в котором особенно живы были традиции эмпиризма, практического подбора условий выполнения каждого конкретного определения. Ключом

чевой операцией в этом методе является осаждение определяемого компонента, и от ее выполнения зависит скорость и точность определения.

При работе над этим методом НАТ прежде всего указал на необходимость создания условий для получения наиболее чистого, хорошо фильтруемого и промываемого осадка, не забывая при этом о необходимости обеспечения полноты осаждения. С этой целью он разделил все осадки на кристаллические и аморфные, для которых обосновал оптимальные условия осаждения и величину навески для анализа.

Кристаллические осадки следует осаждать медленно из горячих растворов в условиях повышенной растворимости осадка. Когда подавляющая часть компонента осаждена в виде крупнокристаллического осадка, добавлением избытка осадителя понижают его растворимость до требуемой величины. Фильтруют осадок охлажденным.

Аморфные осадки НАТ рекомендовал осаждать из минимального объема раствора, приливая быстро всю порцию осадителя (сливаемые растворы должны быть горячими), затем суспензию разбавляют примерно в 10 раз для понижения концентрации примесей и сразу же фильтруют.

Эти рекомендации нередко шли вразрез с устоявшимися представлениями и вызывали недоумение у некоторых аналитиков, однако последующая практика полностью подтвердила правоту автора. Сейчас каждый профессионал-аналитик считает их аксиомой гравиметрического анализа.

НАТ прекрасно понимал, что исторически сложившаяся «рецептурность» весового анализа снижает его научный уровень. Поэтому в своей книге он сделал попытку подвести под этот метод теоретическую базу (ввел расчетную часть, обобщил приемы расчета навески, количества осадителя, результата анализа). Много внимания в книге уделено описанию приемов получения чистых осадков, что непосредственно влияет на точность анализа.

НАТ пришлось работать в период, когда трудно было приобрести фильтровальную бумагу. Тогда он разработал прием фильтрования осадков через бумажную кашицу, а также через маленький фильтр, когда раствор наливают выше уровня фильтра (который должен быть плотно прижат к воронке). Последний вариант дает экономию фильтровальной бумаги и ускоряет промывание осадка. НАТ ввел множество и других рекомендаций в методики анализа различных объектов, причем всегда стремился создать конкретные методики, написание которых занимает примерно половину его книги по весовому анализу.

Тананаевский «Весовой анализ» выдержал 5 изданий (последнее вышло в 1938 году), переведен на украинский и грузинский языки.

### ТАНАНАЕВСКИЙ КАПЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Первые опыты по капельным реакциям НАТ начал проводить в Киеве в 1919 году. Перед этим на факультете был взрыв, и аналитическая лаборатория была разрушена. Для проведения экспери-

мента ему остались поломанный стол, два десятка пробирок, несколько капиллярных трубок и стопа фильтровальной бумаги. Очень плохо было и с реактивами. Можно было и ждать лучших времен, когда страна оправится от разрухи гражданской войны, но не таков был НАТ. После долгого размышления он решил выполнять реакции на бумаге: с помощью капиллярной трубочки наносил капли растворов реактива и анализируемого вещества на бумагу. Результат получился весьма интересным. Проводимая реакция на бумаге представляла собой осаждение, фильтрование и промывание за один прием. В центре пятна был осадок, на периферию растекался фильтрат, а если в центр пятна поместить носик капилляра с промывной жидкостью, произойдет промывание осадка. По цвету пятна можно судить о составе анализируемого раствора.

НАТ потом писал: «Принцип образования цветных пятен показался мне чрезвычайно интересен практическими последствиями, и я решил, что это, в сущности, зародыш нового метода, который назвал капельным».

В течение 1920-1922 годов НАТ разработал технику и методику капельного метода. Разработанные приемы анализа позволяли выделять искомый ион из сложной смеси непосредственно в капле раствора на бумаге, без предварительных манипуляций с пробирками и колбочками, опираясь на принцип дробности: осаждение, фильтрация и отмывание на бумаге. Возможности нового метода были им показаны на примере определения ионов третьей аналитической группы сероводородного метода анализа, при этом вместо систематического хода анализа был применен метод анализа в произвольной последовательности. Последний оказался более простым и безопасным, что НАТ и отметил в своих первых статьях по капельному методу, опубликованных в 1922 году. В 1923 году НАТ сдал в издательство рукопись книги по капельному методу анализа, однако вскоре получил сообщение, что книга не может быть напечатана из-за резко отрицательного отзыва председателя химической комиссии академика УАН В.И.Плотникова, который написал: «Вздор, чепуха, халтура, советские спички, советское мыло, желание перепрыгнуть через самого себя, потуги потрясти основы классического метода».

В начале 1923 года, впервые после перерыва, вызванного войной, в Киеве были получены немецкие журналы, в одном из которых были опубликованы капельные реакции Ф. Файгля. После появления в том же году второй статьи Ф. Файгля по капельным реакциям, противники метода НАТ стали утверждать, что он позаимствовал капельные реакции у немецкого автора. Однако при более внимательном рассмотрении капельных реакций Ф. Файгля стало ясно, что он рекомендовал применять эти реакции как дополнение к сероводородному методу лишь для идентификации разделенных по известной схеме ионов. НАТ же разработал не капельные реакции, а капельный метод, независимый от сероводородного и взамен его. Как писал тогда



В.П. Малицкий: «Н.А.Тананаев создал не систему разрозненных реакций, выполняемых на бумаге, а метод анализа, позволяющий обнаруживать ионы в сложной смеси без их предварительного разделения каким-либо методом».

С сообщением о капельном методе анализа НАТ выступил в 1924 году в Харькове на Всеукраинском съезде по изучению производительных сил, в 1925 году в Одессе на Всеукраинском радиологическом съезде и в том же году в Москве на IV Менделеевском съезде. На всех трех съездах НАТ вместо отведенных ему 15 минут делал доклад по 2 часа (по просьбе участников съездов), и все три раза его доклад встретил восторженный прием слушателей. Таким образом, капельный метод получил признание научной общественности, в 1928 году этот метод приказом НКП был введен в учебные программы.

Однако полемика о приоритете в разработке капельного метода еще некоторое время продолжалась в научной печати. В 1937 году НАТ получил от Ф.Файгля письмо, в котором тот писал: «...хотя я вынужден был несколько лет назад выступать против Вас в защиту моего приоритета по определенным вопросам, я не хотел бы все же, чтобы этот устаревший конфликт создал бы впечатление, что я отрицаю Ваши многочисленные личные достижения в области капельного анализа».

В 1947 году на страницах журнала «Заводская лаборатория» НАТ признан «основоположником капельного анализа, получившего широкое распространение у нас и за границей».

С 1926 по 1954 годы «Капельный метод» НАТ выдержал 6 изданий. Книга переведена на украинский (3 издания), чешский, китайский, польский и румынский языки. В 1937 году НАТ получил предложение от немецкого издательства перевести книгу на немецкий язык, но это предложение не принял.

В разработке капельного метода, пожалуй, наиболее полно отразился новаторский характер научного творчества НАТ. Он создал совершенно новый метод, принципиально отличный от известных ранее. Его мог создать только широко эрудированный ученый, свободно оперирующий химическими знаниями и блестяще владеющий техникой химического анализа. Его капельный метод простой, быстрый и дает надежные результаты. Именно такой метод требовало развитие промышленности, значительно опередившее существующие способы контроля качества продукции.

Из журнала «Заводская лаборатория» (1937, с.1325): «Большой успех достигнут в области качественного анализа, благодаря хорошо разработанной системе капельных реакций (проф. Н.А.Тананаев и его школа), чрезвычайно легко и быстро проводимых и не требующих сколько-нибудь сложного лабораторного оборудования. Капельный метод находит применение в металлургической, силикатной, машиностроительной и других отраслях промышленности».

Сам автор капельного метода, развивая не-

которые идеи, лежащие в его основе, разработал еще два новых метода: дробный и бесстружковый.

### ТАНАНАЕВСКИЙ ДРОБНЫЙ АНАЛИЗ

Полный анализ объекта можно провести, соблюдая определенную последовательность обнаружения индивидуальных ионов. Такой подход называют систематическим анализом. Таким был классический сероводородный метод качественного анализа. При выполнении систематического анализа из анализируемой смеси выделяют отдельные группы ионов, которые далее разделяют на подгруппы и затем выделяют отдельные ионы.

Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора, называют дробным анализом. Предпосылкой для разработки дробного анализа послужил капельный метод и многочисленные наблюдения различных эффектов в ходе применения этого метода. Эти наблюдения НАТ перенес на обнаружение ионов в растворах, когда реакции проводят не на бумаге, а в пробирках. НАТ создал систему таких дробных реакций, когда вначале создают условия для устранения мешающих ионов, а затем какой-либо характерной реакцией обнаруживают искомый ион. Причем обнаружение можно выполнять в любой последовательности, либо систематическим ходом, в последнем случае все катионы делят на две группы по отношению к металлическому цинку, который здесь выступает в качестве группового реагента.

НАТ первый перевел изучение курса качественного анализа на дробные реакции. По его методике студенты вначале изучали взаимодействие катионов с общими реагентами: гидроксидами натрия и аммония, металлическим цинком, хлоридами, сульфатами, карбонатами и фосфатами. По полученным эффектам составляли сводную таблицу и писали уравнения реакций. Измеряли pH растворов солей, данные заносили в ту же таблицу, отмечали группы катионов, дающих сходные эффекты реакций, затем выполняли дробную реакцию. Сначала ее проводили на чистом растворе обнаруживаемого иона, после этого обнаружение осуществляли в смеси катионов. Для этого проводили устранение влияния мешающих ионов, а затем характерной реакцией обнаруживали искомый ион. Так осваивали технику обнаружения всех ионов, обычно предусматриваемых учебной программой.

В 1947 году в журнале «Вестник высшей школы» была опубликована статья НАТ о дробном методе анализа и об изучении качественного химического анализа этим методом. Статья вызвала дискуссию, участие в которой приняли видные аналитики страны. Метод, в основном, приветствовали, однако указывали и на трудности, связанные с отсутствием учебных пособий. Первое издание «Дробного анализа» НАТ вышло в 1950 году и методически усовершенствованный вариант учебного пособия был издан позднее учениками НАТ (В.И.Мурашова, А.Н.Тананаева, Р.Ф.Ховякова «Качествен-

ный химический дробный анализ», М.: Химия, 1976. 280 с.). Фактически методическая база для преподавания качественного анализа была создана, однако развитие аналитической техники привело к тому, что интерес к химическим приемам качественного анализа стал угасать и теперь качественный анализ практически исключен из учебных вузовских программ. Заслуга НАТ в том, что он смело выступил против освященного вековыми традициями систематического сероводородного метода анализа и заменил его более простым и эффективным дробным анализом, который стал вехой в историческом развитии аналитики.

### ТАНАНАЕВСКИЙ БЕССТРУЖКОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Бесстружковый метод анализа (БМА) - это метод качественного и количественного анализа сплавов и стекол, позволяющий провести определение их химического состава без повреждения образца. Раствор, необходимый для анализа, получают нанесением на тщательно очищенную поверхность 0,1-0,5 мл подходящего растворителя, например,  $\text{HNO}_3$  (1:1). По окончании реакции раствор снимают капилляром. Если остаются не растворившиеся частицы (например, карбиды), то трением кончика палочки их счищают, переводят в раствор сплавленными с последующим растворением и присоединяют полученный раствор к основному раствору. Для определения элемента в полученном растворе пользуются колориметрическими реакциями или реакциями осаждения. В БМА можно найти идеи ранее разработанных методов анализа - капельного и дробного, но в нем много нового. Прежде всего, это метод не только качественного, но и количественного анализа. Он основан, главным образом, на колориметрическом методе анализа. В БМА также ярко проявился творческой, новаторский характер работы НАТ.

БМА был разработан в 1942 году по заказу Комитета Оборона и быстро завоевал симпатии аналитиков, однако вначале не все верили в его возможности. Основное возражение было по поводу соответствия состава получаемого для анализа раствора составу анализируемого образца. Анализ стандартных образцов БМА показывал, что этот метод дает вполне удовлетворительные результаты (погрешность обычно не превышала 10%, а часто была меньше 5% относительных).

Опыт показал, что при БМА не наблюдается избирательного перехода в раствор наиболее электроактивных элементов, не наблюдается осаждения менее активных элементов. Например, медь не осаждается на железо при определении ее в стали. И.И. Калиниченко, разрабатывавший БМА медных сплавов, специально обратил на это внимание. Затем было показано, что при растворении сплава, представляющего собой твердый раствор, все компоненты растворяются пропорционально их содержанию в сплаве. А.Н. Тананаевой БМА был разработан и применительно к анализу гетерогенных сплавов.

Интересный вариант БМА разработал А.Г. Лошкарев, предложивший определять не только примеси, но и основу сплавов. Этот прием позволил обойтись без применения стандартных образцов. Содержание примесей этим методом находят как массовую долю по отношению к массе основы в пробе (прием, аналогичный внутреннему стандарту в спектральном анализе).

Л.И. Ганаго разработала БМА красителей в стекле (метод был внедрен на ряде стекольных заводов).

Благодаря простоте, методической и аппаратурной простоте, минимальной трате реактивов БМА быстро завоевал популярность на фронте. Для максимального приближения БМА к полевым условиям были разработаны переносные лаборатории в виде небольших чемоданчиков, получивших название «аптек Тананаева». В годы Великой Отечественной войны БМА были проанализированы многочисленные объекты военной техники.

Восторженных отзывов о БМА с заводов и воинских частей было столь много, что они могли бы составить отдельный том дани аналитической гениальности автора этого метода.

Разработки БМА - блестящий пример того, как в условиях предельного ограничения в средствах и технике (на что мы теперь любим сетовать) можно успешно решать сложные аналитические задачи.

### Н.А. ТАНАНАЕВ ОБ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗЕ

НАТ отмечал, что химико-аналитический контроль на производстве должен быть сосредоточен на трех основных стадиях: анализ исходных материалов, промежуточных материалов и конечных продуктов. На первой и третьей стадиях анализ должен быть выполнен с максимальной точностью, а материалы на второй стадии следует анализировать по возможности быстро, даже с некоторым ущербом для точности, чтобы можно было осуществить корректировку технологического процесса. Именно на этой стадии целесообразно применение экспресс-методов анализа. При должной разработке последние могут быть использованы также на первой и третьей стадиях.

НАТ писал: «Обладая большой скоростью экспресс-методы неизбежно связаны... с пониженной точностью, с которой технологи часто мирятся, лишь бы иметь в распоряжении такую скорость в выполнении анализов, которая позволяет им регулировать технологический процесс. Однако точность не должна переходить известного предела, который определяется природой, профилем и различными участками технологического процесса. Ясно, что технологи должны заранее продуманно и обосновано определить... степень точности, ниже которой не могут опускаться результаты экспресс-анализа.»

Наименьшей экспрессностью обладает весовой анализ, который тогда широко был представлен в заводских лабораториях. НАТ рекомендует заменять его объемным анализом с использованием бюреток меньшего объема (1-5 мл). Существенно увеличивают скорость определения колориметрия,



нефелометрия и потенциометрия. Однако все эти методы мокрые, поэтому ускоряют только самый последний этап анализа: измерение аналитического сигнала. Время, необходимое для подготовки и преобразования пробы, остается прежним и практически одинаковым для всех методов.

Как теперь стало ясно, задачу экспресс-анализа радикально решают физические методы анализа, на что еще в 1956 году указывал НАТ. В качестве типичных экспресс-методов он считал спектральный и бесстружковый методы (первый он называл «физическим бесстружковым методом»).

Сам НАТ много работал над ускоренными методиками весового анализа различных объектов. В конечном счете все описанные выше методы анализа, разработанные НАТ, преследуют ускорение аналитических определений. Это является его девизом в аналитических исследованиях, и этот его девиз возник не случайно, а на базе глубокого знакомства с производством.

### **СВЯЗЬ Н.А.ТАНАНАЕВА С ПРОИЗВОДСТВОМ**

НАТ считал, что для ученого очень важным является осуществление принципа единства трех направлений: педагогической работы (включающей методическую), научных исследований и связи с производством. «Эти звенья должны находиться в логической взаимосвязи. Это значит, что развитие каждого звена должно влиять на характер и содержание остальных звеньев, но, с другой стороны, должно опираться на те достижения, которые уже освоены остальными двумя звеньями. За основное необходимо принимать научно-исследовательское звено, качество которого насыщает содержание остальных звеньев».

По мнению НАТ истинная связь кафедры с производством имеет место только при наличии глубокого взаимного влияния: производство дает задание, научно-исследовательский коллектив кафедры, в соответствии с профилем своей школы, при помощи всех методических и теоретических приемов, разрешает полученное задание, а найденные результаты передает на производство, в той или иной степени изменяет, улучшает различные стороны производственного процесса.

Бывает, что посещение заводской лаборатории вызывает разрешение весьма важного производственного момента. Разработанная методика анализа затем переносится в учебный процесс и, таким образом, производственное звено влияет на учебный процесс. Все другие виды контакта с производством: оказание техпомощи, производство анализов, посылка нужных книг, приборов и т.п., будучи полезными и желательными, не представляют истинной связи с производством и не создают школы.

Нужно ко всему сказанному добавить, что кафедра придает большое значение методической стороне развития всех трех звеньев. Методика есть совокупность подъездных путей, связывающих узловые моменты всех трех звеньев. Чем больше таких путей, чем лучше их качество, тем лучше фор-

мулируются узловые моменты всех звеньев работы кафедры.

Связь с производством у самого НАТ была огромной. Он объездил практически все заводы Украины и Урала, которые тогда, в пору становления и интенсивного роста, особенно нуждались в научной помощи. Со всех заводов НАТ всегда получал восторженные отзывы, всегда и везде была оказана реальная помощь, указаны «узкие» места, налажен грамотный контроль, повышена квалификация работников.

Вот типичный отзыв той поры (Киев, завод «Большевик», 1936 г.): «Было дано 40 консультационных часов на рабочих местах в ЦЗЛ завода «Большевик». Прочитан курс лекций, проведены семинары и практические занятия. Сотрудники завода сдавали экзамены на кафедре. Члены комиссии отметили высокий уровень знаний, превысивший все ожидания. Было предложено считать ЦЗЛ за секцию кафедры и устраивать совместные заседания. Вскоре стахановки начнут изучать капельный метод и приступят к научным исследованиям.»

НАТ считал, что тематику научно-исследовательской работы следует брать на производстве, работа должна быть нужна производству, и заканчивать ее следует внедрением в производство.

### **Н.А.ТАНАНАЕВ О НАУЧНОМ ТВОРЧЕСТВЕ**

НАТ был творческой натурой, которая проявлялась во всех видах его работы. Он писал: «Всякая научно-исследовательская работа является результатом научного творчества. Творчество считается научным только тогда, когда оно исходит из теории, ... которая позволяет предсказать, и тем самым обеспечить получение правильных практических результатов. Таким образом, науч.-исследовательскую работу характеризуют два момента: теория, которая предвидит, которая руководит и приводит к практике, и эксперимент, подтверждающий теорию.

...Процесс творчества сводится к постепенному увеличению количества знаний, постепенно, но неизбежно вскрывающих положительные и отрицательные свойства объекта и ведущих к устранению отрицательных свойств, и замене их положительными, в результате чего получается объект с повышенными качествами.... Иначе говоря, творчество представляет собой переход количества в качество, количества известных знаний в знания вновь добытые.... Так как творчество представляет собой переход количества в качество, то закономерно, что всякий человек, длительно накапливающий знания относительно какого-либо объекта, стремится к искательству, к творчеству. Размах творчества и ценность его результатов зависят от целого ряда условий, в частности, от различных индивидуальных особенностей людей.»

Творчество в обычном представлении окружено ореолом таинственности, но это неверно. Оно доступно каждому, и лишь самый размах его зависит от индивидуальных особенностей людей и развития навыков к наблюдению: не пассивно созерцать, а,



созерцающая, мыслить.

Стремление к новым знаниям, к творчеству красной нитью пронизывает всю деятельность НАТ, и это стремление он воспитал во всех своих учениках. Он считал, что научной работой следует заниматься с самой ранней образовательной ступени, чтобы привить к ней вкус и сделать ее потребностью в жизни. По мнению НАТ, каждый должен вести научно-исследовательскую работу по-разному, но обучение ее методике каждый должен начинать с азав, независимо от возраста и развития в других областях.

Особенно необходимым считал НАТ прививать стремление к НИР будущим инженерам. Для выполнения главных задач инженера - увеличивать количество и улучшать качество продукции - недостаточно сдать экзамены в объеме программ ВУЗа. Для того, чтобы предвидеть, изменять, ускорять процесс, предупреждать аварии, инженер должен обладать умением правильно и систематически наблюдать явления, классифицировать их, делать выводы. Инженер должен развивать в себе элементы творчества, позволяющие идти против традиций, опрокидывать существующие нормы, устоявшиеся представления. Для приобретения этих разносторонних качеств, которые делают инженера передовым и полезным работником в производстве, студенты должны участвовать в НИР. Игнорирование НИР со стороны студентов является игнорированием их собственных интересов, связанных с их будущей работой на производстве.

Польза от участия в НИР заключается в «гимнастике мысли». Развивая и обогащая свое мышление участием в НИР, студент легче и свободней воспринимает содержание учебников, что способствует его академической успеваемости. Задача руководителя - умно руководить. Когда человек учится плавать или ходить, то сначала ему помогают, а потом он отвергает чужую помощь. Но для успешного обучения НИР необходима активность самого обучающегося. Если студент работал с энтузиазмом, то он делается автором работ, а если он пассивно выполнял указания руководителя, то пользы от такой работы не будет. Нужно создать также условия обучения, которые могли бы «раскачать» самого инертного студента.

Сам НАТ привлекал студентов к НИР, начиная со 2 курса, и неизменно увлекал их своим творческим «горением». Именно поэтому многие из них связали свою будущую деятельность с научным творчеством, став крупными учеными, среди них 4 академика, 1 член-корреспондент, 7 докторов и 27 кандидатов наук.

### **Н.А.ТАНАНАЕВ ОБ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ В ТЕХНИЧЕСКИХ ВУЗАХ**

Сознавая важную роль аналитической химии в производстве, НАТ считал необходимым создание при технических вузах аналитической специальности. НАТ говорил, что производство требует квалифицированных аналитиков, а их нет, нужны аналитики по званию, а не по должности. Анали-

тиками в заводских лабораториях работали тогда (и работают теперь) технологи различных специальностей. Это случайные аналитики или аналитики поневоле. Жизнь настоятельно требовала изменить эту ситуацию.

НАТ видел разрыв между содержанием курса аналитической химии в вузе и требованиями к аналитической химии на производстве. Он видел устранение этого разрыва в организации аналитической специальности на технологических факультетах технических вузов. В первую очередь необходимо было изменить содержание самого курса. Двухвековой сероводородный метод качественного анализа не мог быть применен в заводских лабораториях. Требовали замены и длительные методики весового анализа.

НАТ разработал новые программы по аналитической химии для студентов вузов. В этих программах он отразил все новшества, которые были им разработаны. Вместо сероводородного анализа он ввел капельный и дробный методы. Весовой анализ выполняли с учетом рекомендаций по осаждению кристаллических и аморфных осадков. В объемном анализе был сделан упор на теоретическое обоснование метода.

Вопрос об организации аналитической специальности НАТ поднимал еще в 1934 году. Так в журнале «Заводская лаборатория» он писал: «...Требования, которые предъявляют высококвалифицированный контроль производства и исследовательская мысль НИИ, предполагают широту и глубину аналитического образования, широту охвата фактов и методов химанализа, серьезное овладение теорией аналитической химии и химико-техническим анализом в целом.» Он считал, что для этого необходимы общетеоретическая база, специальные курсы, лаборатории качественного, количественного и технического анализа. Все перечисленные дисциплины и лаборатории определяют собой особую специальность - аналитическую, а лица, ее изучающие, являются специалистами-аналитиками.

Многие крупные химики-аналитики того времени поддерживали НАТ. Самому ему удалось сделать только один выпуск химиков-аналитиков в 1936 году в Киевском политехническом институте. В 1938 году он переехал в Свердловск и стал работать в Уральском политехническом институте, но здесь попытки организации специальности не увенчались успехом.

О необходимости организации аналитической специальности ученые много говорили и после смерти Николая Александровича и, казалось, в конце 1980-х годов вопрос был близок к решению, но перестройка сменила приоритеты, и вопрос об аналитической специальности притупился. Частично задумка НАТ была реализована на кафедре физико-химических методов анализа УПИ (В.Н.Музгин. Опыт подготовки инженеров-аналитиков в Уральском политехническом институте им. С.М.Кирова // ЖАХ, 1990. Т.45, № 12. С.2352-2356.).

Новаторская научно-педагогическая деятель-

ность НАТ является вдохновляющим примером многогранности, плодотворности, насыщенности творческой связи с практикой, умения органически сочетать научный и педагогический процессы. Источником всего этого является не только талант НАТ, но и его безграничная, всепоглощающая любовь к аналитической химии, которую он всю жизнь прививал своим многочисленным ученикам. Многие мысли, использованные НАТ о проведении НИР, воспитании научных кадров, направлении развития аналитической химии и науки в целом не потеряли своей актуальности и в настоящее время. Растекаясь по ветвям древа аналитической химии, мысли и труды НАТ и его учеников рожают новые побеги и ответвления, укрепляя мощь и красоту его, создавая величие и неповторимость этой области знаний.

#### ВАЖНЕЙШИЕ ТРУДЫ Н.А. ТАНАНАЕВА

1. Тананаев Н.А. Бесстружковый метод. Свердловск-Москва: Металлургиздат, 1948. 212 с.
2. Тананаев Н.А. Дробный анализ. М.: Госхимиздат, 1950. 248 с.
3. Тананаев Н.А. Капельный метод. Изд. 6-е перераб. и доп., М.-Л.: Госхимиздат, 1954. 271 с.
4. Тананаев Н.А. Объемный анализ. Изд. 6-е перераб. и доп., Свердловск-Москва: ГОНТИ, 1939. 466 с.
5. Тананаев Н.А. Весовой анализ. Изд. 5-е перераб. и доп., Свердловск-Москва: ГОНТИ, 1938. 311 с.
6. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии: Учебное пособие. Свердловск: УПИ. Ч.1., 1956. 182 с.; Ч.2., 1958. 176 с.

#### ПУБЛИКАЦИИ О Н.А.ТАНАНАЕВЕ

1. Н.А.Тананаев // ЖАХ, 1948. Т.3, № 5. С.267-270.
2. Н.А.Тананаев // Зав. лаб., 1948, № 5. С.635-636.
3. Н.А.Тананаев // ЖАХ, 1954. Т.9, № 3. С.179.
4. Н.А.Тананаев // Зав. лаб., 1954, № 5. С.639-640.
5. Бабко А.К., Тананаев Н.А. // Укр. хим. ж., 1958. Т.24, № 2. С.274-276.
6. Н.А.Тананаев // ЖАХ, 1959. Т.14, № 6. С.749-750.
7. Н.А.Тананаев // Зав. лаб., 1959. Т.25, № 10. С.1279.
8. Мурашова В.И. Н.А.Тананаев (к 100-летию со дня рождения) // ЖАХ, 1978. Т.23, № 7. С.1453-1455.
9. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. С.45.
10. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Химия, 1977. С.56.
11. Тананаева А.Н., Полежаев Ю.М. Тананаевская советская аналитическая школа // Тез. докл. Всес. конф. по истории аналитической химии. М. 1990. С.123-124.
12. Полежаев Ю.М., Тананаева А.Н. Кафедра аналитической химии Уральского политехнического института: Исторический очерк. Там же С.116-117.

13. Пилипенко А.Т. Развитие аналитической химии на Украине. Там же С.114-115.

14. Тананаева А.Н., Полежаев Ю.М. Тананаевская аналитическая школа // ЖАХ, 1992. Т.47, № 1. С.182-187.

15. БСЭ, 3-е издание. Т.25, с.257; Т.3, с.272; Т.8, с.504; Т.9, с.344.

Имеются также многочисленные газетные публикации.

Н.А.Тананаев упоминается в большинстве учебников по аналитической химии, изданных в нашей стране и за рубежом в 1940-е - 1980-е годы.

Полежаев Юрий Михайлович - заведующий кафедрой аналитической химии Уральского государственного технического университета, доктор технических наук, профессор. Область научных интересов: химия, технология и анализ веществ и материалов на основе редких металлов. Автор свыше 400 научных и методических публикаций, в том числе 48 авторских свидетельств, 2 монографий и 2 учебных пособий.

Тананаева Анна Николаевна - доцент, кандидат химических наук. Область научных интересов: титриметрические и фотометрические методы анализа. Автор 60-ти научных и методических публикаций.